

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06176635 A**

(43) Date of publication of application: **24.06.94**

(51) Int. Cl. **H01B 13/00**  
**// H01B 12/04**

(21) Application number: **04271087**

(22) Date of filing: **14.09.92**

(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**

(72) Inventor: **YAMADA MINORU**  
**SATO MASAKO**  
**MURASE AKIRA**

(54) **MANUFACTURE OF OXIDE  
SUPERCONDUCTIVE WIRE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve mechanical strength and a critical current density, by filling a tube, formed by silver, gold, platinum, Pd, or the alloy of them, with oxide powder in a specific atmosphere to apply machining and heat-treatment.

CONSTITUTION: Mixed powder of oxide powder,

compoundable an oxide superconductor, and at least one kind of powder additives of 5-50wt.%, selected from silver, gold, platinum, Pd and the oxide of them having a grain diameter of 0.1 $\mu$ m or less as required is packed in a tube, formed by silver, gold, platinum, Pd, or the alloy of them, in a vacuum or an atmosphere of a humidity of 30% or less; and machining, such as hammering, wire drawing, and rolling, is applied and then heat-treated.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japic

特開平6-176635

(43) 公開日 平成6年(1994)6月24日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

H01B 13/00

// H01B 12/04

識別記号

565 D 7244-5G

ZAA 7244-5G

F I

審査請求 未請求 請求項の数6 (全7頁)

(21) 出願番号 特願平4-271087

(22) 出願日 平成4年(1992)9月14日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 山田 稔

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 正子

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(72) 発明者 村瀬 暁

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

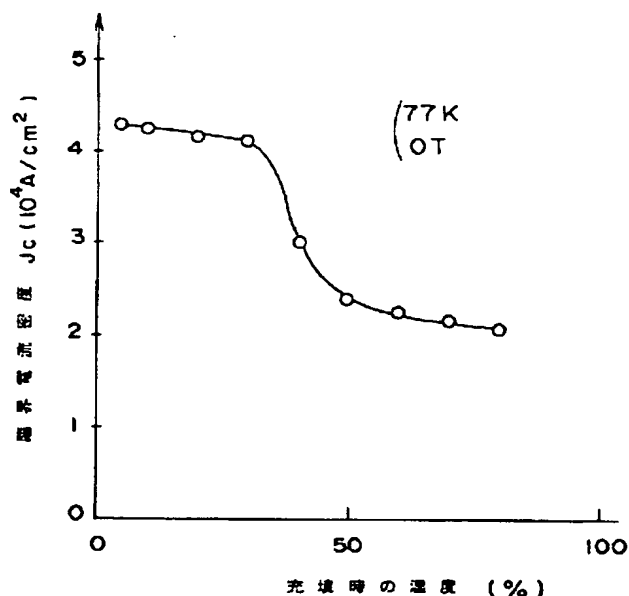
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導線の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 粉末法を採用し、少なくとも臨界電流密度を上げることのできる酸化物超電導線の製造方法を提供する。

【構成】 酸化物超電導体を合成し得る酸化物粉末を銀、金、白金、パラジウムあるいはこれらの合金で形成されたチューブに充填し、これに鍛造、線引、圧延などの機械加工および熱処理を施して酸化物超電導線を得るようにした酸化物超電導線の製造方法において、真空中または湿度30%以下の雰囲気中で上記酸化物粉末を上記チューブに充填するようにしている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化物超電導体を合成し得る酸化物粉末を銀、金、白金、パラジウムあるいはこれらの合金で形成されたチューブに充填し、これに鍛造、線引、圧延などの機械加工および熱処理を施して酸化物超電導線を得るようにした酸化物超電導線の製造方法において、真空中または湿度 30% 以下の雰囲気中で上記酸化物粉末を上記チューブに充填するようにしたことを特徴とする酸化物超電導線の製造方法。

【請求項 2】 酸化物超電導体を合成し得る酸化物粉末を銀、金、白金、パラジウムあるいはこれらの合金で形成されたチューブに充填し、これに鍛造、線引、圧延などの機械加工および熱処理を施して酸化物超電導線を得るようにした酸化物超電導線の製造方法において、真空中または湿度 30% 以下の雰囲気中で上記酸化物粉末と銀、金、白金、パラジウムおよびこれらの酸化物の中から選ばれた少なくとも 1 種の粉末添加材との混合粉末を上記チューブに充填するようにしたことを特徴とする酸化物超電導線の製造方法。

【請求項 3】 前記混合粉末中の前記粉末添加材の割合が 5 ~ 50 wt% であることを特徴とする請求項 2 に記載の酸化物超電導線の製造方法。

【請求項 4】 前記粉末添加材の粒径が  $1.0 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 2 に記載の酸化物超電導線の製造方法。

【請求項 5】 得られた線材の内部に厚さ  $10 \mu\text{m}$  以下の前記粉末添加材の母材層が形成されていることを特徴とする請求項 2 に記載の酸化物超電導線の製造方法。

【請求項 6】 得られた線材の内部に酸化物コアの厚さの 3 分の 1 以下の前記粉末添加材の母材層が形成されていることを特徴とする請求項 2 に記載の酸化物超電導線の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、酸化物超電導線の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 酸化物超電導線は、臨界温度が高く、安価な液体窒素を冷却材として使用できる利点がある。最近では、組成が  $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  の酸化物超電導線において、77K、0 T の条件で臨界電流密度 ( $J_c$ ) が  $2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  を越えた例が報告されている。

【0003】 この酸化物超電導線は、通常、粉末法と呼ばれる方法で製造される。粉末法では、酸化物超電導体を合成し得る酸化物粉末を仮焼した後に銀などで形成されたチューブに充填し、これに鍛造、線引、圧延などの機械加工を施して線状物を得た後に熱処理を施し、その後再度プレス、圧延、熱処理などを施し、これを複数回繰返す工程を採用している。この粉末法では、線内の

酸化物結晶が圧延方向に良好に配向するため、超電導電流が流れ易く、高い臨界電流密度が得られる。

【0004】 しかしながら、従来の粉末法で製造された酸化物超電導線にあっては、臨界電流密度が  $10^4 \text{ A/cm}^2$  のオーダーであり、薄膜で得られている臨界電流密度に較べて 1 ~ 2 桁程小さい。この原因は結晶粒界における弱結合にある。弱結合の原因としては、粒界に存在するアモルファス相や析出物などの非超電導相の存在をあげることができる。すなわち、マトリックスの Bi 系 (2223) 超電導相を流れる超電導電流の流れがこれらの非超電導相によって阻害されるからである。このため、臨界電流密度を上げるには、こうした非超電導相の形成されない製造方法の出現が望まれている。

【0005】 また、従来の粉末法では、熱処理中に線材に膨れが生じ、これが原因してその後の加工が不均一になり易く、たとえば数 m といった長尺化が困難であった。

【0006】 さらに、従来の粉末法では、チューブ内の酸化物粉末が熱処理時に反応して、いわゆるセラミックスに変換されるときに密度の偏りを解消できないばかりか、セラミックス特有の低機械的強度性を解決できない問題もあった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 このように、従来の粉末法では、粒界にアモルファス相等の非超電導相が生成され易く、これが原因して臨界電流密度を向上させることが困難であった。また、熱処理工程中において線材に膨れが生じ易く、これに起因して長手方向に不均一性が起こり、臨界電流密度の低下をもたらす問題もあった。また、従来の粉末法では、酸化物超電導体特有の不均一焼結による臨界電流密度の低下および機械的強度の低さを解消することが困難であった。

【0008】 そこで本発明は、粉末法を採用し、少なくとも臨界電流密度を上げることでできる酸化物超電導線の製造方法を提供することを目的としている。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明製造方法の一実施形態では、銀、金、白金、パラジウムあるいはこれらの合金で形成されたチューブに酸化物超電導体を合成し得る酸化物粉末を充填するに際し、真空中または湿度 30% 以下の雰囲気中で充填し、その後に鍛造、線引、圧延など機械加工および熱処理を施すようにしている。

【0010】 なお、チューブに酸化物粉末を充填する際に、上記酸化物粉末と銀、金、白金、パラジウムおよびこれらの酸化物の中から選ばれた少なくとも 1 種の粉末添加材とを混合し、この混合物を充填すると効果的である。

## 【0011】

【作用】 真空中または湿度 30% 以下の雰囲気中におい

てチューブ内に酸化物粉末を充填するようにしているので、チューブ内に空気中の水分、炭酸ガス等が混入するのを抑制できる。したがって、熱処理中に線材に膨れが生じるのを防止できるばかりか、水分、炭酸ガスと酸化物粉末との反応によってアモルファス相が生成されるのを防止できる。このため、臨界電流密度の向上を図ることができる。

【0012】なお、酸化物粉末に上記粉末添加材を混合した混合粉末をチューブ内に充填するようにすると、酸化物粉末の焼結中に粉末添加材の母材が粒界に析出して全体10の密度を均一に高める。このため、熱処理後も平坦でスムーズな界面が得られ、臨界電流密度の向上を図れるばかりか、機械的強度性を向上させることができる。

【0013】

【実施例】

実施例1. 酸化物超電導体を合成し得るBi, O<sub>3</sub>, PbO, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CuOの各酸化物粉末をモル比で0.9:0.3:2:2:3に混合し、この混合物に800℃で24時間に亘って熱処理を施した後にボールミルで粉砕した。この粉砕物をプレスでペレット状に成形し、このペレットに800℃で24時間に亘って熱処理を施した後にボールミルで粉砕して仮焼粉末を得た。

【0014】次に、この仮焼粉末を湿度が5%, 10%, 20%, 30%, …80% に設定された各グローブボックスの中でそれぞれ内径4mm, 外径6mmの銀製のチューブに充填し、両端に栓をして各湿度につき5本ずつ、9種類、合計45本の試料を得た。

【0015】これら9種類の試料を各グローブボックスの中から取り出し、迅速に鍛造、線引、圧延して0.1mm厚のテープを作成した。これら9種類のテープに対してそれぞれ845℃で50時間熱処理した後にプレスを施し、この工程を2回繰返した後に再度、845℃で50時間熱処理し、9種類のテープ状の超電導線を得た。

【0016】このようにして製造された9種類の超電導線に対して77K, 0Tの条件で臨界電流密度を測定したところ、図1に示すように、湿度30%以下の雰囲気中でチューブに酸化物粉末を充填して得たものは、他に較べて十分に高い臨界電流密度が得られた。

【0017】また、熱処理前後におけるテープの厚み変化を調べたところ、図2に示すように、湿度30%以下、つまり湿度10%の雰囲気中でチューブに酸化物粉末を充填して得たものでは、熱処理による膨れは発生していなかった。これに対して湿度50%の雰囲気中で酸化物粉末を充填したものでは厚みが1.3倍にも膨れている場所が観察された。

【0018】さらに、内部の組織を透過型顕微鏡で観察してみたところ、湿度50%以上の雰囲気中でチューブに酸化物粉末を充填して得たものではアモルファス相が多数見られたのに対し、湿度30%以下の雰囲気中でチューブに酸化物粉末を充填して得たものでは見られなかった。

【0019】これらの結果から、臨界電流密度を向上させるには、湿度30%以下の雰囲気中でチューブに酸化物粉末を充填することが有効であることが判明した。

【0020】実施例2. 酸化物超電導体を合成し得るBi, O<sub>3</sub>, PbO, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CuOの各酸化物粉末をモル比で0.9:0.3:2:2:3に混合し、この混合物に800℃で24時間に亘って熱処理を施した後にボールミルで粉砕した。この粉砕物をプレスでペレットに成形し、このペレットに800℃で24時間に亘って熱処理を施した後にボールミルで粉砕して仮焼粉末を得た。

【0021】この仮焼粉末に粉末添加材として粒度が1μm以下の銀粉末を0~60wt%添加したものと、同じく粒度が1μm以下の酸化銀粉末を5~54wt%添加したものとを混合粉末を得、これらの混合粉末をそれぞれミルによって室温で1時間混合した。

【0022】このようにして得られた混合粉末を実施例1と同様に湿度10%のグローブボックス中でそれぞれ内径4mm, 外径6mmの銀製のチューブに充填し、両端に栓をして合計15本の試料を得た。

【0023】これらの試料をグローブボックスの中から取り出し、迅速に鍛造、線引、圧延して0.1mm厚のテープを作成した。得られた各テープに対してそれぞれ845℃で50時間熱処理した後にプレスを施し、この工程を2回繰返した後に再度、845℃で50時間熱処理して合計15本のテープ状の超電導線を得た。

【0024】このようにして製造された15本の超電導線に対して、77K, 0Tの条件で臨界電流密度を測定したところ、図3に示すように、銀または酸化銀の添加量が5~50%の範囲のもので高い臨界電流密度を示した。

【0025】また、これら15本の超電導線について、その断面を光学顕微鏡で観察したところ、図4に示すように、厚さ10μm以下、幅100μm以下、長さ1mm以下の平板状の銀層Pの分布が観察された。なお、銀または酸化銀の添加量が60%以上では、銀層Pの形状が大きくなっており、これが原因して臨界電流密度が低下しているものと思われる。

また、銀を添加した試料は、酸化物コア中に不均一な焼結で生じるマイクロボアがなく、また銀を添加しない試料に較べて高い硬度を示し、高い密度であることが確認された。

【0026】実施例3. 実施例2において作製された15本の超電導線を直径10~100mmのステンレス鋼製の円筒に固定して0.1~1%の曲げ歪を与えた後に77K, 0Tの条件で臨界電流密度を測定した。その結果、図5に示すように、銀添加量が10~50%の試料ではいずれも無添加のものに較べて優れた耐曲げ歪特性を示した。すなわち、1%曲げ歪印加時、無添加の試料の臨界電流密度は歪なしのときの値の僅かに20%の値であったが、銀が50%添加された試料ではほとんど減少しなかった。これは銀を添加したことによって全体の強度が増したことから、銀

が曲げ歪印加時のクラックの伝播を抑えていることが原因であると思われる。

【0027】実施例 4. 銀濃度が30% 一定となるように、平均粒径 1, 5, 10, 30, 50  $\mu\text{m}$ の銀粒子と酸化物粉末とを混合し、実施例 2 と同様な手法でそれぞれ銀製のチューブに充填し、実施例 2 と同様な工程を経てテープ状の超電導線を作製した。

【0028】作製工程中の熱処理によって銀粒子が凝集して大きくなるので、最終段階での断面を観察して添加銀粒子層の平均厚みを調べるとともに、この平均厚みと臨界電流密度との相関を調べた。その結果、図 6 に示すように、最終線材内部での添加銀粒子層の厚みが10 $\mu\text{m}$ 以下のものが高い臨界電流密度を示し、それ以上になると臨界電流密度が大きく減少することが判った。これは、テープ全体の厚みが0.1mm で酸化物コアの厚みが50 $\mu\text{m}$ であるため、添加銀粒子層の厚みがあまり増すと超電導電流の流れが阻害されるからであると推察される。

【0029】一方、上記とは別にテープの厚みを種々変えて、臨界電流密度と酸化物コアに対する添加銀粒子層の厚みの関係を調べてみた。その結果、図 7 に示すように添加銀粒子層の厚みが酸化物コアの厚みの1/3 以上になると臨界電流密度の大きな減少が見られた。

【0030】なお、上述した各例では銀製のチューブを用いているが、金、白金、パラジウムあるいはこれらの合金または銀合金で形成されたチューブを用いても同様の効果を得ることができる。また、チューブへの粉末の充填を真空中で行うようにしてもよい。さらに、実施例 2, 3 では粒径が1  $\mu\text{m}$ 以下の銀粉末および酸化銀粉末を添加しているが、粒径が1  $\mu\text{m}$ 以下の金、白金、パラ

ジウムおよびこれらの酸化物の中から選ばれた少なくとも1種の粉末を添加材として添加するようにしてもよい。

【0031】

【発明の効果】以上の述べたように、本発明によれば、チューブへの水分および炭酸ガスの侵入を抑えることができるので、熱処理中において膨れ現象の発生を防止できるばかりかアモルファス相の発生を抑制でき、臨界電流密度の向上を図ることができる。

【0032】また、粉末添加材の添加によって、酸化物コアの密度を上げることができ、臨界電流密度を一層向上させることができる。この場合には添加された粉末添加材によって全体の強度を増加させることができると同時にクラックの伝播を抑制でき、機械的特性をも向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】酸化物粉末充填時の湿度と臨界電流密度との関係を示す図

【図 2】酸化物粉末充填時の湿度と線材の膨らみとの関係を示す図

【図 3】銀粉末添加量と臨界電流密度との関係を示す図

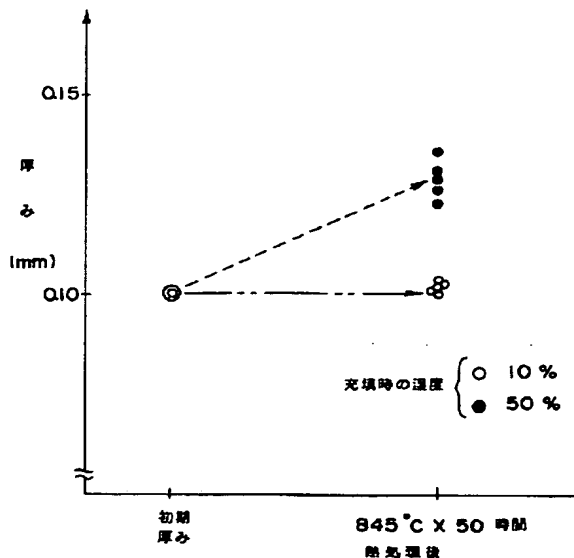
【図 4】銀粉末の添加された酸化物超電導線の断面を示す顕微鏡写真

【図 5】銀粉末の添加された酸化物超電導線の曲げ歪と臨界電流密度低下率との関係を示す図

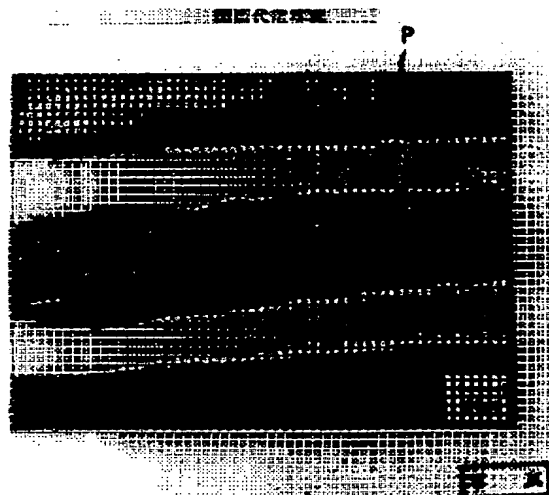
【図 6】添加銀粉末層の厚みと臨界電流密度との関係を示す図

【図 7】添加銀粉末層の厚みと酸化物コアの厚みとの関係を示す図

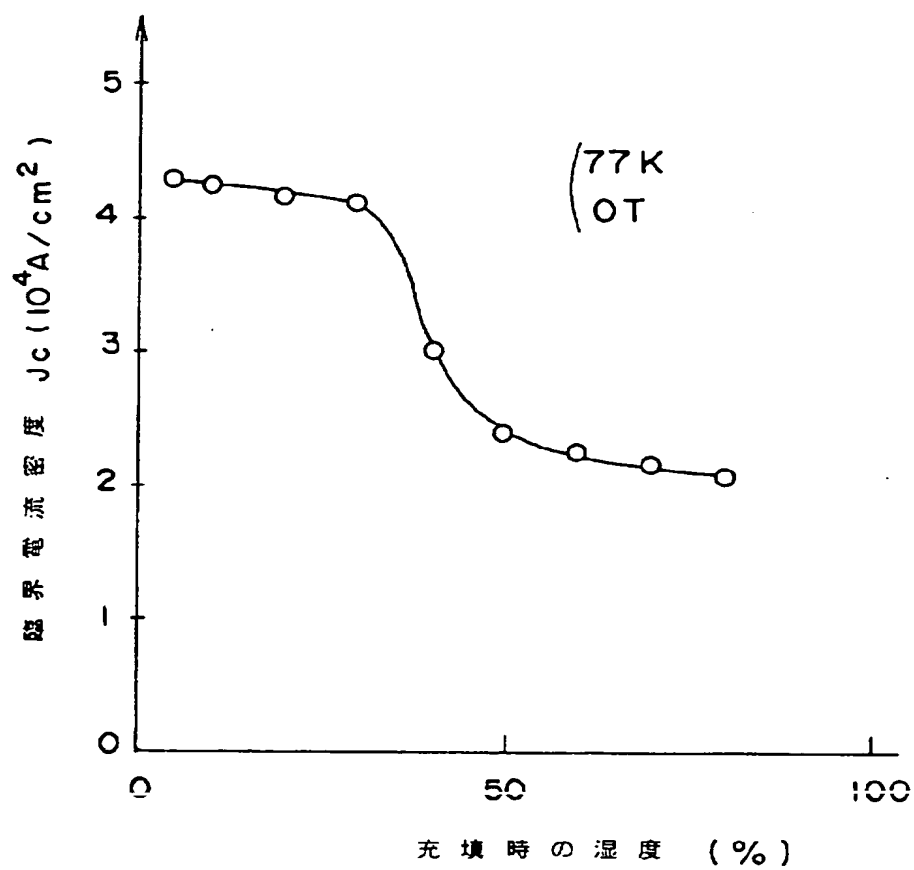
【図 2】



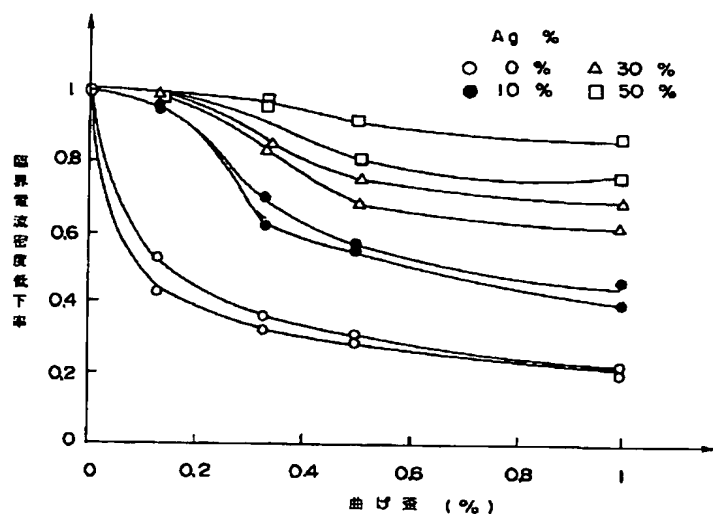
【図 4】



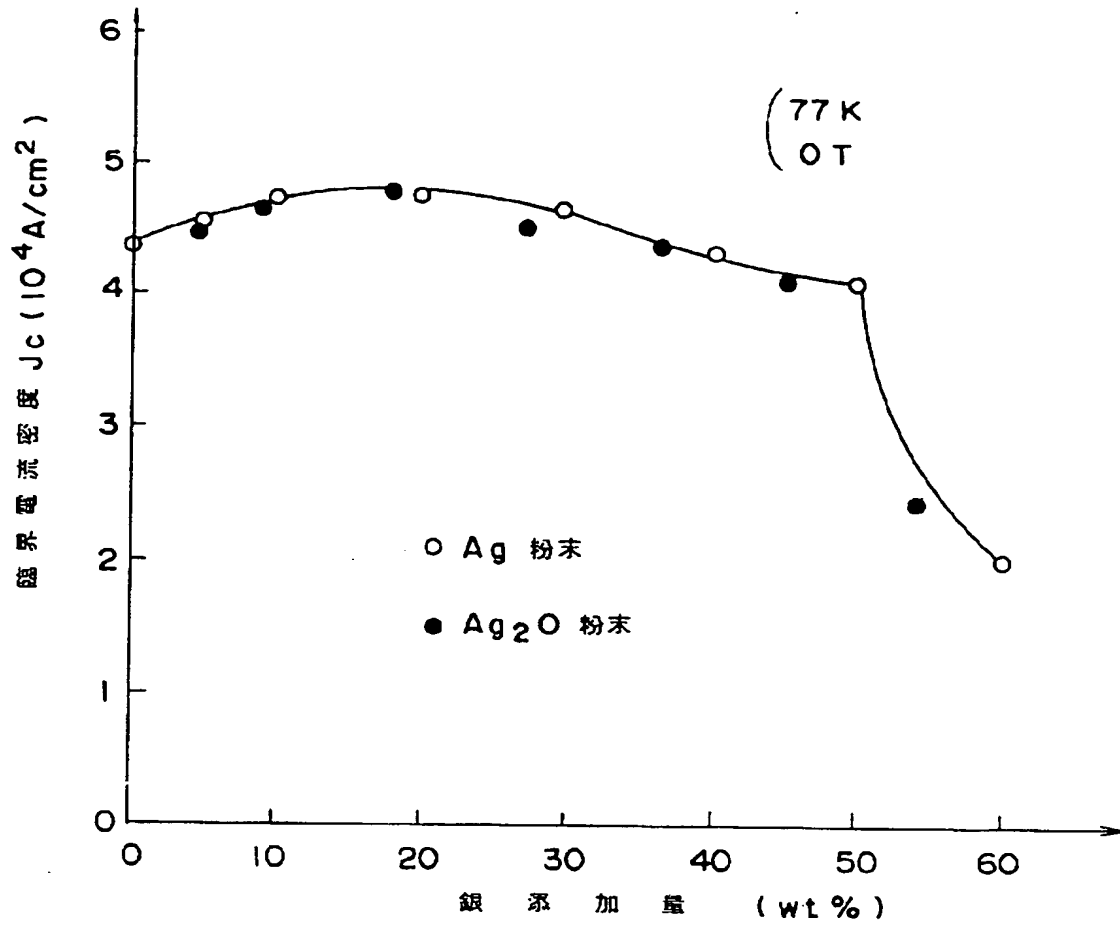
【図 1】



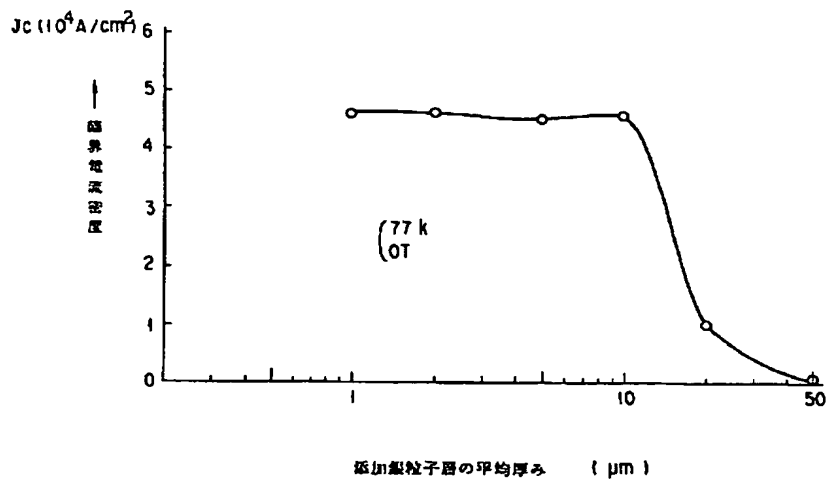
【図 5】



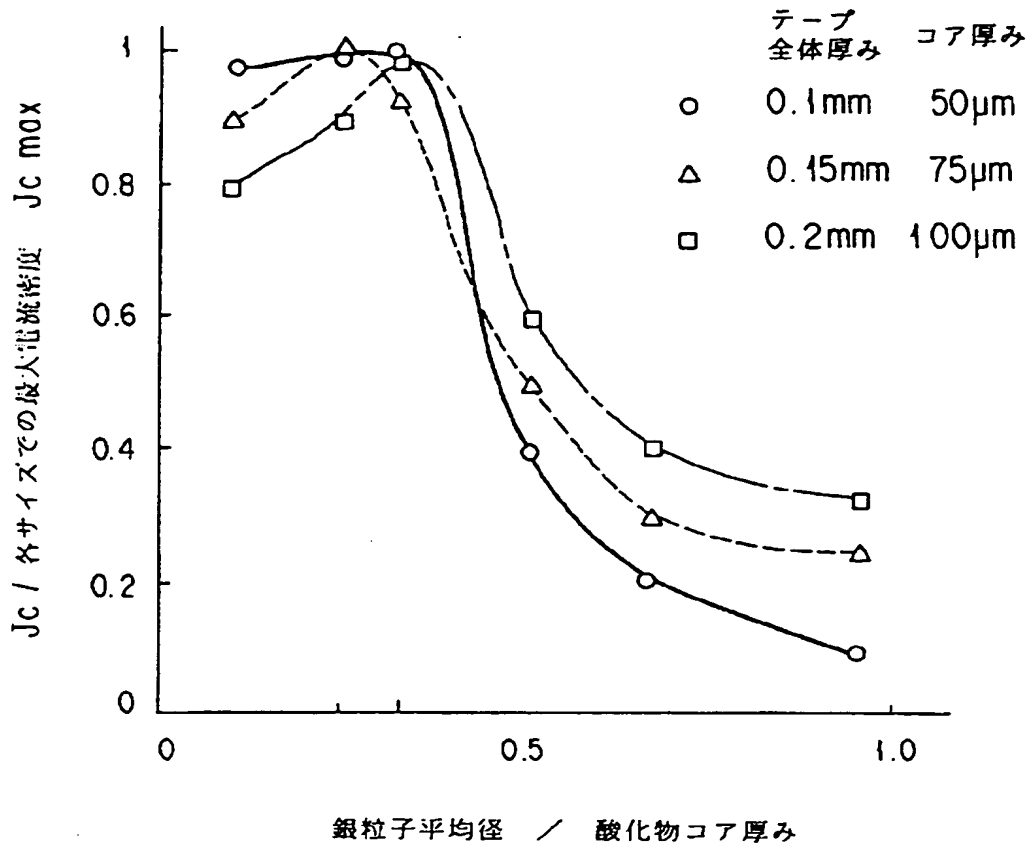
【図 3】



【図 6】



【図 7】



【手続補正書】

【提出日】平成 5 年 1 2 月 6 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図 4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 4】銀粉末の添加された酸化物超電導線の結晶構造を示す顕微鏡写真